

003959618

WPI Acc No: 1984-105162/ 198417

Antistatic treatment for thermoplastic polymers - involves using fluorine-contg. piperidinium salt to improve properties in low humidity air

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Inventor: LAGUNOVA V N; POZHARSKII A F; VASILENOK Y U I

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 749081	A	19831215	SU 2710690	A	19790109	198417 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2710690 A 19790109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 749081	A		5		

Abstract (Basic): SU 749081 A

The piperidinium salt has general formula (I) (where R1 is H or 1-4C alkyl; R2 is CH₂CH₂OH (only for F-contg. anion), F-contg. gp. of formula CH₂CH₂O.CO.(CF₂)_n.CF₃ (where n= 0-11), (II), (III) or (IV). A- is Cl-, Br-, NO₃-, ClO₄-, CH₃SO₄-, (CH₃)₂PO₄-, CH₃COO-, C₆H₅SO₃-, CH₃C₆H₄SO₃- (only for F-contg. gp. in the cation), (V) or -OCO(CF₂)_m.CF₃ (where m= 0-11)).

As previously, the method involves applying a piperidinium salt to the surface or into the bulk of the thermoplastic polymer. The proposed method is esp. suitable for equipment in low relative humidity (20-40%).

In an example, low density polyethylene discs (of dia. 50mm and thickness 1mm) were immersed for 20 secs. in 0.2% ethanoic 1-beta-oxyethyl piperidinium perfluoro tetrahydro-furyl -alpha-difluoro acetate soln. before air-drying. The surface resistivity (in giga ohm) of the polymer at 17-23 deg. C was 380 at 15-25% rel. hu., and 130 at 35-45% rel. hum. Bul.46/15.12.83.

Dwg.0/0



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **749081** **A**

3(51) С 09 К 3/16; С 08 К 5/34

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

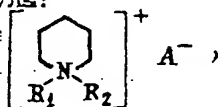
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

THE BRITISH LIBRARY

23 MAR 1984

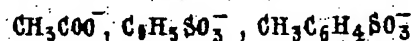
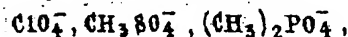
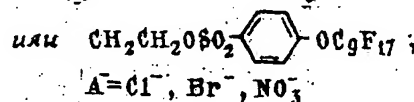
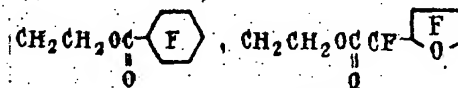
REFERENCE LIBRARY

(21) 2710690/23-05
(22) 09.01.79
(46) 15.12.83. Бюл. № 46
(72) Ю.И.Василенок, В.Н.Лагунова,
А.Ф.Пожарский, О.М.Багрова
и Г.Г.Юрчук
(53) 678.073.04(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 432164, кл. С 09 К 3/16, 09.06.72.
2. Авторское свидетельство СССР
№ 427961, кл. С 09 К 3/16, 09.06.72.
(прототип).
(54)(57) СПОСОБ АНТИСТАТИЧЕСКОЙ ОБ-
РАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ
путем нанесения на поверхность или
введения в массу солей пиперидиния,
отличающихся тем, что,
с целью улучшения антистатических
свойств при низкой относительной
влажности воздуха (20-40%), в ка-
честве солей пиперидиния применяют
фторсодержащие соли пиперидиния об-
щей формулы:

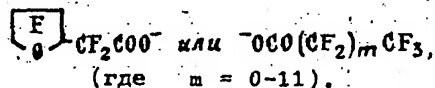


где R_1 - водород, C_1 - C_4 -алкил,
 R_2 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (только в случае
фторсодержащего аниона).
Фторсодержащие группы фор-
мул $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$,

где $n = 0-11$,



(только в случае фторсодер-
жащих групп в катионе);



09 **SU** (11) **749081** **A**

Изобретение относится к способу антистатической обработки термопластичных полимеров путем нанесения на них или введения в массу производных пиридина.

Известен [1] способ антистатической обработки полимеров путем нанесения на них или введения в их массу солей азотсодержащих гетероциклов - соли морфолина, не содержащих фтора, например, нафтилэтилморфолин-ацетат.

Согласно этому способу [1] удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) при относительной влажности $65 \pm 5\%$ и температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ составляет $5,7 \cdot 10^7 - 3,6 \cdot 10^8$ Ом (при поверхностном нанесении и $1,1 \cdot 10^8 - 1,9 \cdot 10^{10}$ Ом (при введении в массу)).

Однако при низкой (20-40%) относительной влажности воздуха, которая характерна для закрытых помещений в отапливаемый период, антистатические свойства ухудшаются.

Ближайшим по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является способ, описанный в источнике [2].

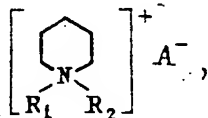
Согласно ему понижение электризуемости полимеров осуществляют путем нанесения на них или введения в массу солей азотсодержащих гетероциклов - бис-солей пиперидиния, не содержащих фтора (например, диоктилхлорид-1,4-ди-N-пиперидил-бутан и др.).

ρ_s полимеров при относительной влажности $65 \pm 5\%$ и температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ составляет $6,0 \cdot 10^7 - 2,5 \cdot 10^8$ Ом (при поверхностном нанесении) и $4,1 \cdot 10^8 - 1,2 \cdot 10^{10}$ Ом (при внутреннем введении).

Однако антистатические свойства полимеров при относительной влажности 20-40% ухудшаются до $7,0 \cdot 10^{11} - 8,3 \cdot 10^{14}$.

Целью изобретения является улучшение антистатических свойств - уменьшение электризуемости полимеров при относительной влажности воздуха 20-40%.

Это достигается тем, что в способе уменьшения электризуемости термопластичных полимеров в качестве солей пиперидиния применяют фторсодержащие соли пиперидиния общей формулы

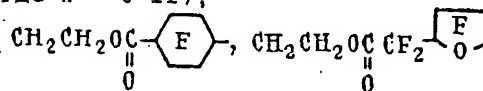


где R_1 - водород или C_1 - C_4 -алкил, R_2 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (только в случае фторсодержащего аниона),

фторсодержащие группы

формулы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$,

(где $n = 0-11$),



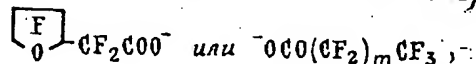
или $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_9\text{F}_{17}$,

$\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$,

$\text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_3^-, (\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$,

$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$

(только в случае фторсодержащих групп в катионе),



(где $m = 0-11$).

При поверхностном нанесении 0,2-4,0%-ных растворов фторсодержащих солей пиперидиния на полимеры удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) образцов составляет $3,7 \cdot 10^9 - 3,8 \cdot 10^{11}$ Ом и $7,0 \cdot 10^8 - 1,0 \cdot 10^{14}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно при относительной влажности воздуха 20 и 40%.

Образцы полиэтилена при внутреннем введении 0,5-4,0 мас.% фторсодержащих солей пиперидиния по предлагаемому способу имеют ρ_s $4,3 \cdot 10^{10} - 1,2 \cdot 10^{11}$ Ом и $1,6 \cdot 10^{10} - 7,0 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно при относительной влажности воздуха 20 и 40%, предел текучести при растяжении (σ_T) 87-220 кгс/см², разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) 105-130 кгс/см² и относительное удлинение при разрыве (ϵ) 266-600%.

Полимерные образцы, получаемые по предлагаемому способу, обладают повышенной водостойкостью антистатического покрытия и улучшенными антистатическими свойствами по сравнению с прототипом (контрольные примеры 22-24 и 34-36) и с образцами полимеров, обработанных широко используемыми промышленными антистатиками типа алкамонов ($\rho_s \geq 3,3 \cdot 10^{12}$ Ом при внутреннем введении).

Антистатики согласно изобретению наносят на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,4-0 мас.% или вводят в массу полимеров в количестве 0,5-4,0 мас.%. Одновременно могут применяться целевые добавки - красители, стабилизаторы, пластификаторы и др.

Антистатики можно вводить в расплав полимеров обычными способами на вальцах, в пластосмесителе тяжелого типа или в экструдере.

Пример 1. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетат 1- β -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $3,8 \cdot 10^{14}$ Ом и $1,3 \cdot 10^{14}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$, и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$.

Пример 2. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полипропилена (ПП) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетат 1- β -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $2,9 \cdot 10^{14}$ Ом и $1,0 \cdot 10^{14}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$.

Пример 3. Диски диаметром 50 мм из блочного полистирола (ПСБ) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетат 1- β -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $3,8 \cdot 10^{10}$ Ом и $1,2 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$.

Пример 4. Диски диаметром 50 мм из полиметилметакрилата (ПММА) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетат 1- β -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $1,0 \cdot 10^{14}$ Ом и $6,3 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$.

Примеры 5-21. Опыт проводят в условиях примера 1, но используют различные полимеры, фторсодержащие антистатики и варьируют их количества. Данные приведены в таблице.

Примеры 22-29 (контрольные). Опыт проводят в условиях примера 1, но используют различные полимеры и другие антистатики и варьируют их количества.

Полученные данные приведены в таблице.

Пример 30. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 мас.%

перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетат-1- β -оксиэтилпиперидиния на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $1,2 \cdot 10^{14}$ Ом и $6,0 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и имеют G_T 101 кгс/см², G_P 155 кгс/см² и ϵ 590%.

Пример 31. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4 мас.% перфторвалерата 1- β -оксиэтилпиперидиния на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $6,0 \cdot 10^{10}$ Ом и $2,0 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и имеют G_T 94 кгс/см², G_P 105 кгс/см² и ϵ 500%.

Пример 32. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 0,6 мас.% нитрата N-бутил-N-[β -(перфторлаурил-оксиэтил)пиперидиния на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $7,1 \cdot 10^{14}$ Ом и $7,0 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и имеют G_T 87 кгс/см², G_P 111 кгс/см² и ϵ 600%.

Пример 33. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас.% диметафосфата N-этил-N-[β -(перфторвалерилокси)этилпиперидиния на вальцах при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $4,3 \cdot 10^{10}$ Ом и $1,6 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и имеют G_T 220 кгс/см², G_P 130 кгс/см² и ϵ 266%.

Пример 34 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 0,5 мас.% диоктадецилбромид-1,4-ди-N-пиперидилдиэтилмина на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $6,1 \cdot 10^{14}$ Ом и $9,0 \cdot 10^{13}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и имеют G_T 97 кгс/см², G_P 135 кгс/см² и ϵ 600%.

Пример 35 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4,0 мас.% диоктадецилбромид-1,4-ди-N-пиперидилдиэтилмина на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $1,0 \cdot 10^{13}$ Ом и $9,1 \cdot 10^{11}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и имеют G_T 85 кгс/см², G_P 124 кгс/см² и ϵ 540%.

Пример 36 (контрольный). Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас.% диоктадецилперхлорат-1,4-ди-N-пиперидилбутана на вальцах при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$.

в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $9,0 \cdot 10^{12}$ Ом и $1,0 \cdot 10^{12}$ Ом при $20 \pm 3^\circ \text{C}$, и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют G 240 кгс/см^2 , σ_p 136 кгс/см^2 и ϵ 325% .

Предлагаемое изобретение улучшает антистатические свойства термопластичных полимеров при низкой относительной влажности воздуха. Предлагаемый способ может найти при-

менение для уменьшения электризуемости пластмассовых деталей измерительных приборов, радиотехнической аппаратуры, оптических деталей и др., эксплуатируемых в закрытых помещениях в условиях пониженной относительной влажности воздуха. Это повысит точность измерений и надежность приборов в результате исключения влияния зарядов статического электричества.

№ примеров	Полимер	Антистатика	Концентрация раствора соли, мас. %	ρ_s , Ом, при относительной влажности	
				$20 \pm 5\%$	$40 \pm 5\%$
5	ПММА	Перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетат 1- β -оксизтилпиперидиния	4,0	$6,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$
6	ПЭНП	Перфторвалерат 1- β -оксизтилпиперидиния	1,0	$6,3 \cdot 10^{10}$	$1,9 \cdot 10^{10}$
7	ПММА	Бромид N-этил-N-1- β -(перфторвалерилокси)этил/пиперидиния	2,0	$8,4 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$
8	ПСБ	Бромид N-этил-N-(β -перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетоксиэтил)пиперидиния	3,0	$7,1 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
9	ПЭНП	Бромид N-этил-N-(β -перфторгексагидробензоилэтил)пиперидиния	2,0	$1,4 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^9$
10	ПП	То же	2,0	$2,5 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^9$
11	ПММА	" "	0,5	$1,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{10}$
12	ПЭНП	Гидрохлорид N- β -(n-перфторноненил-оксиферилсульфонил)оксизтилпиперидиния	2,0	$1,3 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{10}$
13	ПММА	Нитрат N-бутил-N-[β -(перфторлаурил-окси)этил]пиперидиния	1,0	$7,0 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^9$
14	ПЭНП	Перхлорат N-этил-N-[β -(перфторацетил-окси)этил]пиперидиния	3,0	$5,0 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^8$
15	ПСБ	Метасульфат N-этил-N-[β -(перфторвалерилокси)этил]пиперидиния	2,0	$9,0 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$

Продолжение таблицы

Номер приме- ра	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора, ан- тистатика, %	ρ_s Ом, при относитель- ной влажности, %	
				20±5	40±5
24	ПЭНП	" "	2,0	$3,5 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
25	ПЭНП	" "	4,0	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
26	ПММА	Бромид 1-β-окси- этил-2-нонил-3- -карбометоксими- тилбензимидазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{12}$
27	ПСБ	Бромид 1-этил-2- -амино-3-нонилбен- зимидазолия	3,0	$2,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{12}$
28	ПСБ	Адипат 2-имино-1- -нонил-3-β-окси- этилбензимидазо- лия	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$5,0 \cdot 10^{12}$
29	ПСБ	Бромид 1-нонил-2- -бензилимин-3-н- -бутилбензимидазо- лия	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$7,0 \cdot 10^{12}$
30	ПЭНП	Алкамон ОС-2 (смесь бензолсульфонатов метилдиэтиламино- метильных производ- ных диэтиленгликоле- вых эфиров высших жирных спиртов)	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
31	ПММА	Алкамон Н (четвер- тичная аммониевая соль диэтиламино- метильных производ- ных диэтиленглико- левых эфиров насы- щенных и ненасыщен- ных высших жирных спиртов с метилбен- зосульфоноватом	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{12}$

П р и м е р ы 22-31 (контроль-
ные).

Опыты проводят в условиях приме-
ра 1, но используют различные поли-
меры, антистатик и варьируют их
содержание.

П р и м е р 32. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 4,0 мас.%
гидрохлорида N-β-(n-перфторноненил-
оксифенилсульфонил)-оксиэтилбензими-
дазолия на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в те-
чение 7 мин. Полученные образцы об-
ладают ρ_s $8,0 \cdot 10^{10}$ и $2,3 \cdot 10^{10}$ Ом при
 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относитель-
ной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют

ρ_T 110 кгс/см^2 , ρ_P 125 кгс/см^2 и
Е 500%.

П р и м е р 33. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 1,0 мас.%
нитрата 1-β-(перфторлаурилокси)-
этил-2-этилбензимидазолия на валь-
цах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин.
Полученные образцы обладают ρ_s $6,0 \cdot$
 10^{10} и $1,5 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соот-
ветственно относительной влажности
 $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и имеют ρ_T 115 кгс/см^2
 ρ_P 127 кгс/см^2 и Е 550%.

П р и м е р 34. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 4 мас.%
перфторлаурата 1-бутилбензимидазолия